

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-287032

⑤ Int. Cl.⁴G 11 B 5/85
5/66
5/706

識別記号

庁内整理番号

7314-5D
7350-5D
7350-5D

④ 公開 昭和61年(1986)12月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 磁性体薄膜の製造方法

⑰ 特 願 昭60-127406

⑱ 出 願 昭60(1985)6月12日

⑲ 発 明 者	青 木 正 樹	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	鳥 井 秀 雄	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	沖 中 秀 行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	界 政 行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

磁性体薄膜の製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 鉄(Fe)、バリウム(Ba)、コバルト(Co)および亜鉛(Zn)を含有する金属アルコオキサイド、あるいはβ-ジケトン金属キレートと、これらの蒸気を輸送するガスとしてのアルゴン(Ar)および反応ガスとしての酸素(O₂)をプラズマ中で分解させ、加熱された基板上にヘキサゴナルフェライトを析出させることを特徴とする磁性体薄膜の製造方法。
- (2) 鉄を含有するアルコオキサイド化合物として、化学式がFe(OR)₃ (ただしRはアルキル基)、で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。
- (3) 鉄を含有するβ-ジケトン金属キレートとして、化学式がFe(C₅H₇O)₃で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(4) バリウムを含有するアルコオキサイド化合物として、化学式がBa(OR)₂ (ただし、Rはアルキル基)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(5) バリウムを含有するβ-ジケトン金属キレートとして、化学式がBa(C₅H₇O)₂で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(6) コバルトを含有するアルコオキサイド化合物として化学式がCo(OR)₃ (ただし、Rはアルキル基)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(7) コバルトを含有するβ-ジケトン金属キレートとして、化学式がCo(C₅H₇O)₃で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(8) 亜鉛を含有するアルコオキサイド化合物として化学式がZn(OR)₂ (ただし、Rはアルキル基)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(9) 亜鉛を含有するβ-ジケトン金属キレートとして、化学式が $Zn(C_5H_7O)_2$ で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(10) プラズマを発生させる時の電力(パワー)が $0.5 W/cm^2 \sim 1.0 W/cm^2$ (Wはワット)であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性体薄膜の製造方法。

(11) プラズマを維持する時の圧力が $0.1 \sim 1.0$ Torrであることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の磁性体薄膜の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高密度の垂直磁気記録を可能とする磁性体薄膜の製造方法に関するものである。

従来の技術

近年磁気記録は、高密度化、ディジタル化の方向へ進みつつある。磁気記録の方式として従来は、磁気記録媒体の面内に磁化の容易軸を持っているいわゆる面内磁化による磁気記録方式が主であっ

April, 1980.]等によって開発されつつある。またCo-Cr以外にもバリウムフェライト($BaO \cdot 6Fe_2O_3$)がスパッタ法〔例えば 星, 松岡, 直江, 山中; 対向ターゲット式スパッタによるC軸配向Ba-フェライト膜の構造と磁気特性, 信学論(C), J66-C, 1, P. 9-16 (昭和58-01)]により得られている。

発明が解決しようとする問題点

これらの垂直磁気記録媒体において、Co-Cr合金膜は、低温で作成することが可能であるが、垂直磁化の大きさの目安となる垂直磁気異方性がバリウムフェライトより小さい。そのため完全な垂直磁化膜とはならずある程度面内の磁化成分をもつという問題があり、しかも記録媒体が金属であるため、さびの問題や磁気ヘッドが媒体面を走行中に金属(Co-Cr合金)がくっつく、いわゆる金属の焼き付き現象等がおこるという欠点を有している。

一方バリウムフェライトは、ほぼ完全なC軸配向の膜が得られるため、その結晶磁気異方性から

た。しかしながら本方式では、記録密度を上げれば上げるほど磁気記録媒体内の磁化方向が互いに反発し合うように並ぶため高密度化を計るのが困難になってきている。そこで最近磁気記録の新しい方式として、磁気記録媒体の面内に対して垂直方向に磁化容易軸を持っているいわゆる垂直磁化による磁気記録方式が開発され〔例えば 岩崎, "垂直磁化を用いた高密度磁気記録" 日経エレクトロニクス(8.7) 4192, p. 100, 1978.〕記録密度が飛躍的に増大することが可能となった。この垂直磁気記録方式にもちいられている記録媒体としては、コバルト-クロム(Co-Cr)合金膜が主として、スパッタ法、

~~〔S. Iwasaki and K. Onchi; Co-Cr recording film with perpendicular magnetic anisotropy, IEEE Trans. Magn. MAG-14, 5, 849, (1978)〕~~

真空蒸着法〔例えば 岩崎, 大内, "高周波スパッタ法によるCo-Cr垂直記録媒体" 信学会論文誌 Vol. 63-C, 4, pp. 238-245,

ほぼ完全な垂直磁化膜が作成できる。しかしながらバリウムフェライトを含むヘキサゴナルフェライト膜を作成するには、500℃以上の基板温度が必要である、そのためポリイミドやアルミニウム上にバリウムフェライトやヘキサゴナルフェライトを作成することが困難である。

またバリウムフェライト単独では、垂直磁気異方性が大きく、磁気記録媒体としての保磁力(抗磁力)が、2000~3000エールステッド(Oe)と高くなるため、例えばフェライトヘッド(Mn-Znフェライトヘッド)のごときヘッドでは、その飽和磁束密度(B_s)が小さいため、媒体を十分に磁化することが困難である。〔例えば、スパッタ合金膜ヘッドによる高抗磁力媒体への記録, 信学技報MR 77-2, (1977) P. 11〕フェライトヘッドで記録再生を行なうためには、抗磁力を下げなければならない、そのためにバリウムフェライトにコバルト(Co)とチタン(Ti)を添加し抗磁力を下げる試みがなされているが、バリウムフェライトの飽和磁化も下げるという問

題点を有している。

問題点を解決するための手段

本発明は、前記問題点を解決するため、従来のスパッタ法や真空蒸着法ではなく、プラズマ中に反応ガスを流し、プラズマの活性さを利用した、プラズマCVD法によって350℃以下の低温でバリウムフェライト単相より保磁力（抗磁力）が小さい、しかも飽和磁束密度（ M_s ）の大きいヘキサゴナルフェライトを製造する方法を提供するものである。

作 用

発明者らは、プラズマCVD法を用いることによって350℃以下の低温で保磁力が小さい、 M_s の大きいヘキサゴナルフェライトが得られることを見いだした。すなわち、Fe, Ba, Co, Znを含有する金属アルコオキシド、あるいは、Fe, Ba, Co, Znを含有するβ-ジケトン金属キレートを加熱し気化しやすくさせてアルゴン（Ar）をキャリアガスとし、酸素を反応ガスとして、高周波プラズマ（周波数13.56 MHz）中にこれらを

導入して、350℃以下の基板上で分解析出させることによりヘキサゴナルフェライトを生成させるものである。

このように低温でヘキサゴナルフェライトの析出が可能となるのは、プラズマ中においては、化学反応を低温で引き起こす活性なラジカルやイオン等の化学種が多く存在し、通のCVD（熱による分解析出をおこなうCVD）では、エネルギー的におこりえない反応がプラズマ中では可能であるためである。〔例えば、薄膜ハンドブック 226ページ、オーム社 昭和58年12月10日〕また一般にプラズマCVD法は、通常の熱CVD法にくらべて、低温で酸化物、炭化物、窒化物等の高融点物質が合成できるばかりでなく、熱分解析出反応を伴うために低温においても高純度でしかも結晶性の良い膜が得られる。そのためヘキサゴナルフェライトのような結晶の配向性の良いことが必要でしかもそれを低温で合成するには最適の方法であると考えられる。

実 施 例

以下、本発明の一実施例について、図面にもとづいて説明する。図は、本発明の一実施例におけるプラズマCVD装置の概略図を示すものである。同図において、11は反応チャンバー、12は高周波電極、13は高周波電源、14は基板加熱ホルダー、15は基板、16は $\text{Fe}(\text{OR})_3$ あるいは $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_3$ のパブラー、17は $\text{Ba}(\text{OR})_2$ あるいは $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$ のパブラー、18は $\text{Co}(\text{OR})_3$ あるいは $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_3$ のパブラー、19は $\text{Zn}(\text{OR})_4$ あるいは $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$ のパブラー、20はキャリアガス（Ar）のポンペ、21は反応ガス（ O_2 ）のポンペ、22はロータリーポンプである。

まずジエトキシ鉄 $[\text{Fe}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、ジエトキシバリウム $[\text{Ba}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ 、ジエトキシコバルト $[\text{Co}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、ジエトキシ亜鉛 $[\text{Zn}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ の入ったパブラー16, 17, 18, 19を150℃に加熱し、これらのパブラーにバブル用のアルゴンガス20をそれぞれ250cc/分, 80cc/分, 10cc/分, 10cc/分の流量で流し、これらの蒸気をロータリーポンプ22によって減圧状態で

なった反応チャンバー11内の345℃に加熱されたポリイミド基板上に導入する。次に同じく、反応ガスである酸素21を250cc/分の流量で同じくポリイミド基板上に流す。この時のガス圧は10 Torrであった。次いで高周波電力（13.56 MHz）を500W（5W/cm）で60分間印加し、反応させた。

次にこの時ポリイミド基板上に析出したヘキサゴナルフェライトの膜厚は、約2.4μmであった。次にこの膜について、X線解析、およびVSM（振動試料型磁力計）による膜の磁気的特性を測定した。結果は、第一表、試料番号1に示す。

以 下 余 白

第 1 表

試料 No.	Fe を含有する化合物の種類	Ba を含有する化合物の種類	Co を含有する化合物の種類	Zn を含有する化合物の種類
1	$\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Ba}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Co}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$
2	/	/	/	/
3	/	/	/	/
4	/	/	/	/
5	/	/	/	/
6	/	/	/	/
7	$\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$	$\text{Ba}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_2$	$\text{Co}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$	$\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_2$
8	$\text{Fe}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$	$\text{Ba}(\text{O}-\text{CH}_3)_2$	$\text{Co}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$	$\text{Zn}(\text{O}-\text{CH}_3)_2$
9	$\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Ba}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{Co}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$
10	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_3$	$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_3$	$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$
11	/	/	/	/
12	/	/	/	/
13*	$\text{Fe}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Ba}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Co}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$
14*	/	/	/	/
15*	/	/	/	/
16*	/	/	/	/
17*	/	/	/	/
18*	/	/	/	/
19*	バリウムフェライトスパッタ膜			

* 試料番号 13 ~ 19 は比較例

試料 No.	Fe 化合物 パルプ用 Arガスの流量 (cc/分)	Ba 化合物 パルプ用 Arガスの流量 (cc/分)	Co 化合物 パルプ用 Arガスの流量 (cc/分)	Zn 化合物 パルプ用 Arガスの流量 (cc/分)
1	250	80	10	10
2	160	40	10	10
3	80	20	5	5
4	15	5	2	2
5	50	20	15	15
6	5	1	1	1
7	30	10	3	3
8	/	/	/	/
9	/	/	/	/
10	250	80	10	10
11	60	20	15	15
12	5	2	1	1
13*	30	10	3	3
14*	300	50	10	10
15*	3	0.5	0.5	0.5
16*	30	10	3	3
17*	/	/	/	/
18*	30	10	/	/
19*	バリウムフェライトスパッタ膜			

* 試料番号 13 ~ 19 は比較例

試料 No.	O ₂ の流量 (cc/分)	チャンパー 内の圧力 (Torr)	基板の温度 (℃)	高周波電力 (W/cm ²)
1	250	10.0	345	5
2	150	6.6	330	10
3	80	3.1	300	1
4	15	0.5	250	0.5
5	50	1.5	300	5
6	5	0.1	300	5
7	30	1.3	＃	＃
8	＃	＃	200	＃
9	＃	＃	350	＃
10	250	10.0	330	＃
11	60	1.6	＃	＃
12	5	0.1	＃	＃
13*	30	1.3	345	0.4
14*	300	15.0	＃	5
15*	3	0.05	＃	＃
16*	30	1.3	150	＃
17*	＃	＃	345	15
18*	30	1.0	300	5
19*	バリウムフェライトスパッタ膜		590	

* 試料番号 13～19 は比較例

試料 No.	X線解析 結果	垂直方向の 残留磁化 (emu/cc)	水平方向の 残留磁化 (emu/cc)	垂直方向の 保磁力 (Oe)
1	ヘキサゴナル フェライト	375	53	1572
2	"	382	56	1458
3	"	374	52	1203
4	"	368	54	946
5	"	383	58	1325
6	"	362	53	881
7	"	381	52	1053
8	"	373	48	825
9	"	364	55	996
10	"	373	57	1351
11	"	381	61	1412
12	"	363	50	1210
13*	ヘキサゴナル フェライト+CoFe ₂ O ₄	225	231	526
14*	パウダー状物質 の析出			
15*	Fe ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	205	204	352
16*	非晶質	45	43	101
17*	ヘキサゴナル フェライト+Fe ₃ O ₄	243	245	625
18*	バリウムフェライト	362	51	2135
19*	"	365	55	2118
* 試料番号13～19は比較例				

以下同様にして、基板温度、金属アルコオキサイドの種類、およびβ-ジケトン金属キレートの種類、バブラー量(Arの流量)、反応チャンパー内の圧力、高周波電力等を変化させた時のX線解析、VSMの結果を第一表試料番号2~12に示す。また試料番号13~19は本願発明外の比較例である。

ここでX線解析は、ヘキサゴナルフェライトの単相でC軸配向が得られたかどうかを調べた。またVSMの結果からヘキサゴナルフェライトの飽和磁化と、ヒステリシス曲線(B-Hカーブ)を求めヘキサゴナルフェライトの垂直方向(薄膜の膜面に対して垂直の方向)の残留磁化と保磁力、および水平方向の残留磁化と保磁力を求めた。(垂直方向の残留磁化および保磁力が水平方向の残留磁化および保磁力にくらべて大きければ大きいほどよりすぐれた垂直磁化膜である。)

基板温度を350℃以下にするのがのぞましく、350℃以上になると基板材料として使用されるポリイミドやAl等において熱的変形や劣化がお

こり良質のヘキサゴナルフェライト膜が得られないためである。

またプラズマ電力を0.5W~10Wと限定したのは0.5W/cm²以下のプラズマ電力では、十分に気相中で単相のヘキサゴナルフェライトが合成できないためであり、10W/cm²以上では、電力が強すぎて気相中で出来たヘキサゴナルフェライトが再分解されヘキサゴナルフェライト以外の相(Fe₃O₄, (CoFe₂O₄)等)が析出するためである。

またプラズマを維持する時の圧力を0.1~10 Torrに限定したのは、0.1 Torr以下では、反応生成物(ヘキサゴナルフェライト)の製膜速度が遅く、実用上問題があるためであり、10 Torr以上では、基板上に膜として成生せず、空間でパウダー状物質となるためである。

発明の効果

以上述べてきたように、本発明によれば、プラズマの活性さを巧みに利用して、350℃以下の比較的低温で垂直方向の残留磁化が大きく垂直方向の保磁力の比較的ちいさいヘキサゴナルフェラ

イト膜が作成できる方法であって、高密度の磁気記録を達成するのにきわめて有益な発明である。

4、図面の簡単な説明

図は、本発明の一実施例におけるプラズマCVD装置の概略図である。

11……反応チャンパー、12……高周波電極、13……高周波電源、14……基板加熱ホルダー、15……基板、16……Fe(OR)₃のバブラー、17……Ba(OR)₂のバブラー、18……Co(OR)₃のバブラー、19……Zn(OR)₄のバブラー、20……Arキャリアガスポンプ、21……反応ガス(O₂)ポンプ、22……ロータリーポンプ。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 11...反応チャンバー | 17...Ba(OH) ₂ バブラー | 21...反応ガス(O ₂)ポンプ |
| 12...高周波電極 | 18...Ca(OH) ₂ バブラー | 22...ロータリーポンプ |
| 13...高周波電源 | 19...Zn(OH) ₂ バブラー | |
| 14...基板加熱ホルダー | 20...Arキャリアガスポンプ | |
| 15...基板 | | |
| 16...Fe(OH) ₃ バブラー | | |

